# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

03-114711

(43)Date of publication of application: 15.05.1991

(51)Int.CI.

B29C 39/02 B29C 39/26 C08F299/00 // B29K 33:04

(21)Application number: 01-251846

(71)Applicant: JANOME SEWING MACH CO LTD

(22)Date of filing:

29.09.1989

(72)Inventor: MORIYAMA MASARU

OZAKI SHIGERU SOGAISHI ICHIRO NOGUCHI KATSUTAKA

### (54) CASTING METHOD FOR SYNTHETIC RESIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To shorten drastically a curing and molding time, by a method wherein after ultraviolet—curing liquid resin is cast into a cavity of a transparent silicone rubber mold whose composition is specific, the resin is cured by applying ultraviolet rays to the cast liquid resin. CONSTITUTION: A transparent silicone rubber mold is molded by performing mold making through RTV silicone rubber, which is transparent from an optical point of view, on the basis of a master. After casting of ultraviolet—curing liquid resin within a cavity of the transparent silicone rubber mold, liquid resin is cured by applying ultraviolet rays to the transparent silicone mold. The ultraviolet—curing liquid resin is obtained by compounding 2—benzyl—2—dimethylamino—1—(4—morpholinophenlyl)—butane—1 of a photopolymerization initiator with a mixed monomer of diacrylate of an additive of ethylene oxide of bisphenol A and acrylic acid ester of phenyl glycidyl etcher.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

#### ⑩ 日本国特許庁(JP)

**⑩特許出顧公開** 

❸公開 平成3年(1991)5月15日

## ◎ 公開特許公報(A) 平3-114711

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

**②発明の名称** 合成樹脂の注型方法

②特 顧 平1-251846

20出 願 平1(1989)9月29日

⑩発 明 者 森 山 勝 東京都中央区京橋3丁目1番1号 蛇の目ミシン工業株式 会社内

⑩発 明 者 尾 崎 滋 東京都中央区京橋3丁目1番1号 蛇の目ミシン工業株式 会社内

⑩発明者 曽我石 ー郎 東京都中央区京橋3丁目1番1号 蛇の目ミシン工業株式 会社内

⑩発 明 者 野 ロ 勝 孝 東京都中央区京橋3丁目1番1号 蛇の目ミシン工業株式 会社内

⑪出 願 人 蛇の目ミシン工業株式 東京都中央区京橋 3 丁目 1 番 1 号 会社

#### 明细青

#### 1. 発明の名称

合成樹脂の注型方法

#### 2. 特許額求の質問

(1)マスターを基に光学的に透明なRTVシリコーンゴムにより型取りし透明シリコーンゴム型を形成する工程、この透明シリコーンゴム型のキャビティ内に紫外線硬化型液状樹脂を注入する工程及びこの紫外線硬化型液状樹脂がキャビティ内に注入された透明シリコーンゴム型に紫外線を照射し液状樹脂を健化させる工程とより成ることを特徴とする合成樹脂の注型方法。

(2) 紫外線硬化型液状樹脂が、ピスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジアクリレートとフェニルグリンジルエーテルのアクリル酸エステルとの混合物であるモノマーに対し、充電合開始剤として2ーベンジルー2ージメチルアミノーIー(4ーモルホリノフェニル)ーブタンー1を配合した組成物であることを特徴とする請求項第1項記載の注意方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は注型方法に係り、特に競外線硬化型設 状樹脂を利用しての注型方法に関するものである。 (健果技術)

従来からマスターを孫にRTVシリコーンゴム により型取りしたシリコーンゴム型のキャビティ に被伏合成樹脂を注入硬化させ成形品を得る注型 法が開発されている。

従来の注型法に利用されている合成樹的は、主 剤と硬化剤とより成る2液型のポリウレタン樹脂 ヤエポキシ樹脂であった。

#### (発明が解決しようとする課題)

従来の2 決型合成樹脂を利用しての注型の場合 には、2 彼の混合時に樹脂液中に空気が混入する ので混合を異型中で行わなければならなく、また 2 液混合により急速に硬化反応が進むので可使時

特開平 3-114711(2)

間が短く、注型作業も素早く行うことが必要であった。

さらに、2度配合度樹脂で底原を行った場合、 硬化速度の早い樹脂を利用しても純極値60℃-1~2時間の加熱硬化を行わないと完全硬化せず 成形品を磨から取り曲すことはできない。

このため少し多乗(50~100極程度)の改形品を得ようとすると型を多数用意しない限り、おての成形品を得るまでにはかなりの時間がかかることとなる。

本発明は前記したような従来技術の欠点を解消するため 1 液型でしかも連硬化性の合成樹脂による注型について検討を重ねた結果創案されたものである。

#### (課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、マスターを基に光学的に透明なRTVシリコーンゴムにより型取りし透明シリコーンゴム型を形成する工程、「この透明シリコーンゴム型のキャビティ内に紫外線硬化型液状樹脂を注入する工程及びこの紫外線硬化型液状樹脂

- 3 -

紫外線硬化型合成樹脂は、その硬化機構により

(契施例)

ラジカル銀合系とカチオン取合系とに大別される。 現在紫外線使化型合成樹脂が実用化されている のは、塗料、インク、接着剤、面像材料の分野で あり、ここで利用されているのは、主に(メタ)ア クリル系モノマーのラジカル取合を利用したもの であり、この代数的なものとしてはエポキシ樹脂 とアクリル酸との付加反応物であるエポキシアク リレート(ビスフェノールA型ビニルエステル、

この合成樹脂は耐寒品性、硬化性、耐熱性等は すぐれているものの、粘度が高く注製が難しく注 型性を高めるため各種蛋合成モノマーや反応性希 釈剤を加えて粘度を下げると硬化性が下がって肉 厚の厚いものの硬化ができなくなり、さらに成形 収値が大きくなって良好な注型品が得られなかった。

商品名リポキシ[昭和高分子])が挙げられる。

また、カチオン重合系合成樹脂は、酸素により 硬化が記書されなかったり、成形以前串が低いと がキャビティ内に注入された透明シリコーンゴム 型に能外線を照射し液状樹脂を硬化させる工程と より戻り、好ましくは総外線硬化型液状型印がビ スフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジ アクリレートとフェニルグリシジルエーテルのア クリル酸エステルとの証合物であるモノマーに対 し、定性合同始部として2一ペンジルー2ージメ チルアミノー1ー(4・モルポリノフェニル)ープ タン・1を配合した組成物であることを特徴とす る合成樹粉の注阻方法である。

(作用)

本発明は前記したように構成され、その作用は 注型用に利用する合成樹脂液として紫外線硬化型 を利用するので樹脂液は 1 液型であって混合作業 に必要な可使時間を心配する必要がなく、さらに 硬化は数分以下と極めて短時間に行うことができ

また前記したような組成の線外線硬化型波状樹 筋を利用すると特に硬化性と成形品の物性とがす ぐれたものとなる。

- 4 -

いったような利点があるものの、 関化の際に N: 等のガスが発生するので、 肉厚の成形品の場合内 邸に 気泡が含まれた状態となってしまうので注型 用には適していなかった。

このような状況から先ず注型に適した紫外線硬化製合成樹脂の選定に関する検討を行い、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のアクリレート(以降モノマー | と呼ぶ)が800~1400 CPSと比較的低粘度で硬化性も良く肉厚品も均一に硬化し、しかも成形収縮率が低く耐熱性や硬度もすぐれた注型に適した合成樹脂であることを

このような合成樹脂の具体例としては次のよう なものを挙げることができる。

(SARTOMER Company SR-349)

特開平 3-114711(3)

(日本化薬(株) KAYARAD R551)

このようなモノマー | の紫外線型化による注型 切は柔軟性、伸び、じん性の点で不十分であるの で、モノマー | に配合しこれらの物性を改良する モノマーについて検討した。

その結果、フェニルグリシジルエーテルのアクリル酸エステル(以降モノマー『と呼ぶ)は、モノマー』に良く相容し前記した物性の改良に効果があるとともに、粘度は 150 CPSと低く硬化性にすぐれまた成形収縮率も低いといった特性により注型用樹脂としての特性にもすぐれていることを見出した。

- 7 -

凍さとの関係を検討した結果は第1図に示す通り である。

この結果によると開始剤Aの方が開始剤Bに比べてはるかに効果的であり、濃度としてはここでは図示しないが濃度と物性との関係も考えて、0.5~2 重量%とすることが好ましいことが解った。次にモノマー | に対するモノマー | の配合比を時々変え、開始剤の種類も変えた場合の硬化物の

物性を検討した結果を第2図~第6図に示す。

この結果によるとモノマー | に対してモノマー | を配合したことにより衝撃強度及び伸びが改良され、引張り強度、曲げ強度及び硬度は低下する傾向にあり、このような結果から配合比は重風比で 9:1~6:4 程度の範囲が好ましいことが解るとともに、衝撃強度の向上には開始利Aの配合が好ましいことが解った。

尚前配検討における試験条件は、モノマー」としてはKAYARAD R551を用い、モノマー I 及び開始和A.Bは允に何として写けた製品を用い、ダンベル状の試験片を4KW・80W/

(共栄社油脂化学工業(除)

エポキシエステルM-600A)

次に前記したモノマーに対する光重合関始劇の 検討として、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ -1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1(以 降開始剤 A と呼ぶ)と、

) - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(以 降開始剤Bと呼ぶ)

との比較を行った。

紫外線便化型合成樹脂としてモノマーIのKA YARAD R55Iを用い、4KW・80W/ cn(高圧水銀灯)、高さ2Ica、1分間照射の照射 条件で紫外線硬化を行い光質合開始剤過度と硬化

-8-

ca、高圧水銀灯、高さ21ca、2分照射の条件で 硬化させた。

光重合開始剤をモノマーに加熱溶解させる際に モノマーが熱によって重合するのを防ぐために重 合禁止剤の配合が必要であり、これは通常使用さ れる重合禁止剤のいずれを用いても良く、例えば ハイドロキノンモノメチルエーテルを I 0 0 ~ 2 0 0 P P M の範囲で配合することが好ましい。

また、紫外線硬化型合成樹脂による注型の場合、型のキャビティ内への樹脂の完全な法入を行うため 1 0 mm H g程度の真空度での法入を行うので、成形物への気泡の混入を防ぐには合成樹脂液中の水分含有量は 0.05 重量%以下とする必要があ

このため合成樹脂液の配合に際して、モノマー中に光銀合開始剤、銀合揉止剤等を所定無配合し、加熱処理済の吸湿剤(例えばパイエル社製のパイリット)を入れた多孔質の袋を入れ、40~60 でにて5分程度投撑混合役、30分間 10 mm H 以上の真空度に保ち設水させ、その後変温まで冷

特閉平 3-114711(4)

却すると合成樹脂紋中の水分類は 0.0 5 愈量% 以下となる。

注型に利用する型はマスターの転写性にすぐれ しかも複雑形状の成形品の離型を容易に行わせる ために透明なRTVシリコーンゴムにより形成す ることが好ましい。

透明なRTVシリコーンゴムとしては例えばト ーレシリコーン(株)のCX52-084が、透明 度も良く硬さJISA45、引張強さ48kg/cm ₂、伸び320%、引き裂き強さJISAi1kg /cmと注型用の型材としては十分な物性を持って

合成樹脂液の紫外線硬化は波長2000~80 00 A の紫外線で行われ、このような紫外線を発 するランプとしては低圧又は高圧水銀灯、メタル ハライドランプ、キセノンランプ等があるが、高 圧水銀灯又はメタルハライドランプを利用すると、 硬化効率が良く肉厚成形物も短時間に硬化させる ことができる。

以上のような各種検討結果にもとづいて、実際

-11-

モノマー1(KAYARADR551) 140g モノマー『 開始剤A 2 g 賃合臻止剤(ハイドロキノンモノメチルエーテ ル)

100PPM

・ゴム型

第7図に示すような155×85×40mmの大 きさで厚さmax3mmのミシン部品としての回路 ケースを型取りした厚さmax60mmの透明シリ コーンゴム型。

- ・合成樹脂液の注入及び硬化 後で説明する第8図に示す紫外線照射型真空注 入装置により行った。
- ・結果

成形物は良好な硬化状態で得られ、この成形物 に2波型のアクリルウレタン塗料(日本ペイン ト、caxスペリオ)で箜装を行い60℃-30分 の知爲により密菊良好な飧膜が得られた。 またシリコーンゴム型は紫外線照射により次第

に質変していくが、50~100個程度の成形

に集外線硬化により成形を行った例を次に示す。 实施例 I

・合成樹脂液

€/マ-!(KAYARAD R551) 90g モノマー『 I Og 開始刻A I g 電合籍止削(ハイドロキノンモノメチルエーテ

100PPM

・ゴムむ

厚さ3caのダンベル試験片形状を型取りした肉厚 3 0 mmの透明シリコーンゴム型

- ・合成樹脂液の注入
- IOcmHgの真空度で真空往入

80W/cn強度の高圧水銀灯下で2分

・結果

表面のべとつきやクラックの発生の無い良好な 硬化物が得られた。

#### 実施例2

・合成樹脂液

-- 12 --

には何ら支障はなかった。

第8図に示す紫外線照射型真空注入装置につい て説明すると、」が排気口12を持ち内面に反射 板2を貼った真空箱であり、この真空箱1には回 転及び上下動自在の軸4を持つ型載置台3と、回 転及び左右方向に摺動自在の軸6を持つポリカッ プ取付台 5 とが配備され、壁の一面には光透過窓 · 7が設けられている。

8は真空箱1に隣接した紫外線発生室で窓内に 紫外線反射用のコールドミラー10で覆われた高 圧水銀灯9が配備され、真空箱1の光透過窓7と 対向する壁に紫外線の真空箱1に対する照射を閉 閉するためのシャッター11が設けられている。

18は紫外線照射窓8内の排気と高圧水銀灯9 を冷却するための排気口であり、19が吸気口で あり、13は真空箱1の排気口12を開閉するた めの真空ポンプ(図示せず)に接続する俳気管中に 設けられた真空開閉弁である。

以上のように構成される装置を利用しての合成 樹脂液の注入及び硬化作業は次のように行う。

特開平 3-114711(5)

次に、型数復台3を上下させて透明シリコーンゴム型14が高圧水銀灯9に対向する高さとなるように位配合せするとともに、ポリカップ取付台5も左右に摺動させて透明シリコーンゴム型14の注入口15に対して位の合わせをする。

- i 5 -

を行わせ、作業を終了する。

物性との関係を示す図で、第2図は衝撃効度、第 3図は引張り弛度、第4図は伸び、第5図は硬度、 第6図は曲げ強度を示し、第7図は無外線硬化成 形物の斜視図、第8図は紫外線硬化注入装置を示 す図、第9図は従来法と本発明との作業工程を比 較する図である。

特許出願人 蛇の目ミシン工衆株式会社

(効果)

本発明は以上のような構成及び作用のものであるが、この効果は第9区に示される従奈法との作業工程の比較により明らかとなる。

すなわち、従来法においては気泡の混入のない 成形物を得るために絶えず作業を真空中で行わな ければならず、しかも2液混合後は硬化反応が進 んでいるのでこれを短時間で効果的に行う必要が あったが、本発明の紫外線硬化法では全くこのよ うなことを考える必要がなく作業工程は極めて単 純である。

また、硬化時間も大巾に短縮されるので成形時間も大巾に短縮される。

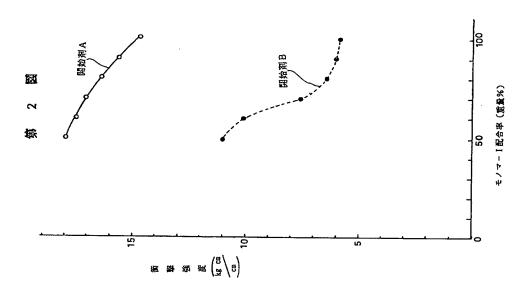
以上のように本発明は、極めて効率的に合成樹 脂の成形を行うことのできる注型法を提供し、試 作品の形成や多品種少量生産に多大の効果を与える。

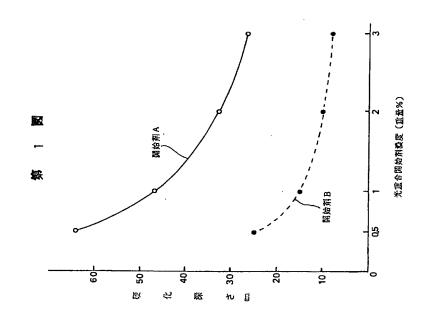
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光重合開始剤の硬化性を示す 図、第2~第6図は本発明の合成樹脂液の配合と

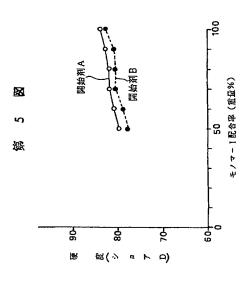
- 16 -

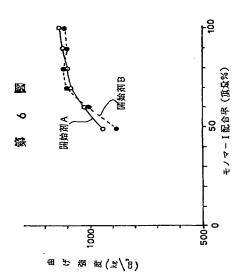
特開平 3-114711(6)

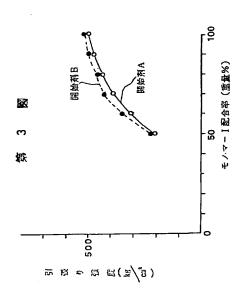


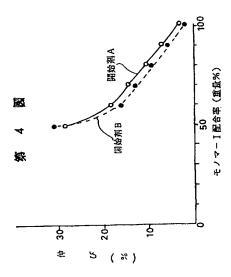


## 特開平 3-114711(7)



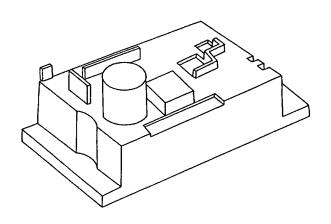




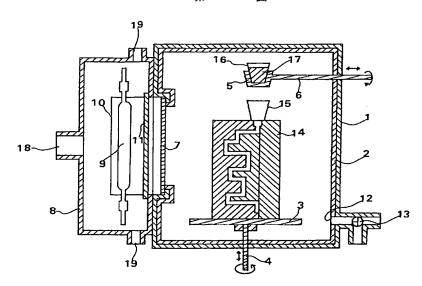


特関平 3-114711(8)

# 第 7 図



#### 第 8 天



特閉平 3-114711(9)

